N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

A.O. 1876.

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES.

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE PARIS

par

Mme BUU Antoinette

pour obtenir
le grade de Docteur Ès-Sciences

Sujet de la thèse : RADIOLYSE PAR LES RAYONS γ DE ^{60}Co DE SOLUTIONS ACIDES NEUTRES ET ALCALINS DE PERSULFATE DE SODIUM.

Soutenue le 19 DEC. 1967 devant la commission d'Examen

MM. BOUISSIERES Président
LEFORT Examinateurs
LATARJET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545806_0021

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1966, n° 7-8, p. 1037.

N° 114. — RÉDUCTION RADIOLYTIQUE DES IONS PERDISULFURIQUES EN SOLUTIONS ACIDES ET NEUTRES,

par Antoinette BUU et Jacques PUCHEAULT.

[*Institut du Radium, Paris*] (*).

(*Manuscrit reçu le* 21.9.65.)

UNIV. LEIDEN BIB.

SOMMAIRE

Les solutions sulfuriques de perdisulfate de sodium sont réduites par les rayons γ avec le rendement G = 2,7 équiv./100 eV. Bien qu'il n'y ait alors aucun échange de soufre entre les ions HSO_4^- et $S_2O_8^{--}$, ce résultat conduit à admettre l'intervention d'une oxydation de l'acide sulfurique par les radicaux OH, oxydation déjà invoquée plusieurs fois par ailleurs, en chimie des radiations.

En milieu neutre, le rendement de réduction s'élève environ à G = 7,8 équiv./100 eV. L'examen systématique du rôle du pH et de la concentration en ions sulfate montre que l'oxydation par les radicaux OH a lieu essentiellement sur les ions HSO_4^- et non pas sur les ions SO_4^{--}.

Enfin, l'étude de l'influence de divers autres facteurs (notamment présence et absence d'air, d'eau oxygénée, d'hydrogène etc.) permet de proposer des mécanismes pour la réduction radiolytique des ions $S_2O_8^{--}$ en solutions acides et neutres, mécanismes qui sont quantitativement en accord avec les valeurs des rendements radicalaires et moléculaires connues pour ces milieux.

SUMMARY

The sodium peroxydisulfate sulfuric acid solutions are reduced by γ rays with G = 2,7 eq/100 eV. Although no exchange of radioactive sulphur should be observed between HSO_4^- and $S_2O_8^{--}$ ions, this result leads us to assume an oxidation of sulfuric acid by OH radical, involved elsewhere in radiation chemistry.

In neutral solution the yield of reduction is about G = 7,8 eq/100 ev. The systematic examination of the pH and sulfate ion concentration effect shows that OH radicals oxidize HSO_4^-, and not SO_4^{--} ions.

At last, the study of the influence of other different factors (presence or not of air, hydrogen peroxide, hydrogen, etc...) permits us to establish radio-reduction mechanisms of acid and neutral peroxydisulfate solutions, which are quantitatively in good agreement with radical and molecular yields, known for these pH.

(*) Ce travail a été effectué dans sa plus grande partie au Laboratoire de synthèse atomique et d'optique protonique d'Ivry dont nous remercions ici le Directeur.

I. — Introduction.

L'existence du radical persulfuryle HSO_4 a été invoquée à maintes reprises pour expliquer certaines anomalies cinétiques survenant lors des irradiations de divers solutés en milieu H_2SO_4 0,8 N([1, 2, 3]). En l'absence d'un produit suffisamment réactif vis-à-vis des radicaux OH formés par la radiolyse de l'eau, ceux-ci réagiraient en effet selon :

$$OH + HSO_4^- \rightarrow OH^- + HSO_4 \qquad (1)$$

si les réactions du radical HSO_4 sont, la plupart du temps, qualitativement semblables à celles du radical OH (à prédominance d'oxydations), leurs constantes de vitesse peuvent être néanmoins très différentes et l'intervention de la réaction (1) entraîne donc quelquefois des changements dans le comportement cinétique du système irradié. Aussi l'étude des propriétés de HSO_4 et de son mode de formation présente-t-elle un intérêt certain pour la chimie des radiations des solutions aqueuses, dans le cadre de l'influence de l'acidité sur la nature des entités radicalaires finalement responsables des modifications radiolytiques.

Le radical HSO_4 doit par ailleurs être considéré comme le degré d'oxydation intermédiaire dans le système d'oxydoréduction $HSO_4^-/S_2O_8^{--}$ lorsqu'on étudie, par exemple, la radiolyse par les rayons γ. A ce point de vue et bien que le potentiel Rédox du système soit élevé (E_0 = 2,01 V), on peut observer une légère radio-oxydation des solutions d'acide sulfurique 0,8 N ([4]), mais les concentrations en persulfate atteintes à l'état stationnaire sont très faibles et il faut opérer en milieux beaucoup plus concentrés, pour qu'un effet direct du rayonnement γ sur l'acide conduise à une oxydation nettement appréciable ([5]). En revanche, les solutions de persulfate peuvent être réduites pratiquement jusqu'en leur totalité par le rayonnement. En 1928, Glocker

et Risse trouvaient que cette réduction initiée par les rayons X était très rapide ([6]) puisqu'elle correspondait à des rendements de l'ordre de 30 équiv/100 eV, ce qui impliquerait l'existence de réactions en chaîne. Plus récemment pourtant ([7]) (*) un rendement de réduction par les rayons γ beaucoup plus faible était indiqué : $G(-S_2O_8^{--}) = 2,7$ équiv/100 eV, dont la valeur suggère, comme dans le cas de nombreuses autres radio-réductions ([8, 9, 10, 11, 12]), une oxydation inverse par les radicaux OH. Nous essayerons notamment, dans cet article, de déterminer les différences de conditions expérimentales qui sont à l'origine de cet apparent désaccord.

En même temps que nous entreprenions ce travail, Maak-Sang Tsao et Wilmarth publiaient une étude sur la décomposition photochimique des solutions de persulfate ([13]), étude basée sur des idées analogues à celles qui nous guidaient alors. Nous nous y référerons à plusieurs reprises dans le cours de cet article.

II. — Méthodes expérimentales.

1° *Techniques d'irradiations.*

Le rayonnement γ utilisé provenait d'une source de 600 curies de ^{60}Co déjà décrite par ailleurs ([14]). La dosimétrie en a été effectuée selon la méthode de Fricke (radio-oxydation de sulfate ferreux) en adoptant pour $G(Fe^{3+})$ la valeur de 15,6 mol/100 eV. Les intensités d'irradiation étaient comprises entre 0,16 et $5,8.10^{18}$ eV/cm^3.h.

2° *Préparation des solutions.*

Le peroxydisulfate de sodium employé était un produit Prolabo RP que l'on dissolvait dans des solutions plus ou moins concentrées en acide sulfurique. L'eau utilisée était tridistillée et sa conductivité comprise entre 1,5 et $2\ 10^{-6}$ mho/cm. Sauf indication contraire, ces solutions étaient préparées immédiatement avant l'irradiation. Pour des expériences portant sur des solutions désaérées, les dégazages étaient préalablement effectués par la méthode habituelle de congélations, pompages et décongélations successifs.

3° *Dosage des persulfates.*

Les persulfates sont, en milieu acide, réduits stœchiométriquement par les ions ferreux mais cette réaction est lente et ne permet pas un dosage volumétrique direct : une étude cinétique préalable nous a montré que, même en présence d'ions Ag^+ catalyseurs, la réduction n'était complète, pour les concentrations utilisées, qu'au bout d'environ une demi-heure. La méthode consistait donc à mettre, pendant le temps nécessaire, en contact avec le persulfate à doser, une quantité donnée d'ions Fe^{++} dont on dosait ensuite l'excès, par volumétrie, en les oxydant par Ce^{IV} en présence d'orthophénanthroline ferreuse comme indicateur.

4° *Analyse des gaz dégagés.*

La détermination des quantités de gaz formés lors des radiolyses, hydrogène et oxygène, était effectuée selon la méthode classique de séparation des deux gaz, en faisant passer l'hydrogène à travers une lame de palladium chauffée. La totalité des gaz puis l'hydrogène seul étaient successivement mesurés dans une jauge de Mac Léod préalablement étalonnée. Des corrections étaient apportées, tenant compte notamment de la recombinaison $H_2 + O_2$ au contact du palladium.

5° *Techniques pour les études d'échange.*

Pour les expériences d'échange sous rayonnement, nous avons « marqué » avec ^{35}S l'acide sulfurique des solutions à irradier. Après l'irradiation, nous ajoutions un excès de persulfate jouant le rôle d'entraîneur. Les ions sulfate étaient ensuite précipités par addition d'une solution nitrique de Ba^{++}. Après centrifugation, nous rajoutions à la solution surnageante quelques gouttes de solution de nitrate de baryum puis de H_2SO_4 0,8 N inactif afin d'être sûr d'éliminer tous les ions sulfates marqués. Cette double opération était répétée plusieurs fois. Finalement, la phase liquide était évaporée en présence d'un excès d'ions Ba^{++}, le persulfate était ainsi transformé en sulfate de baryum dont l'activité β était ensuite mesurée au compteur dans des conditions géométriques standard. Les mêmes opérations étaient, bien entendu, effectuées sur des solutions témoins non-irradiées, ce qui nous a permis de vérifier le fait déjà constaté par d'autres auteurs ([15, 16, 17]), qu'il n'y avait pas d'échange thermique entre HSO_4^- et $S_2O_8^{--}$.

III. — Résultats expérimentaux.

1° *Radio-réduction en milieu acide.*

Les courbes donnant le nombre d'équivalents de persulfate réduits en milieu H_2SO_4 0,8 N aéré, en

(*) Nous tenons à remercier ici Mlle C. Ferradini qui a commencé cette étude avec nous, pour les fructueuses discussions que nous avons eues par la suite sur ce sujet.

fonction de la dose d'énergie absorbée, ont l'allure indiquée figure 1 : le rendement de réduction est

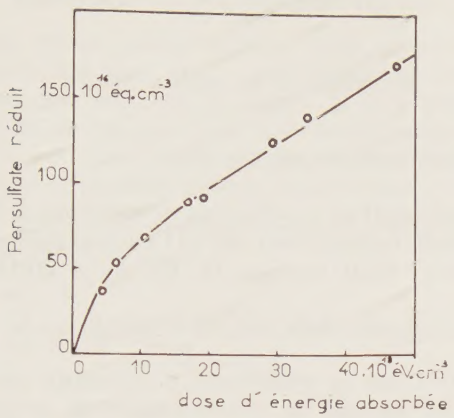

Fig. 1. — Radio-réduction des persulfates en présence d'air.
Pour $I = 0{,}16.10^{18}$ eV/cm³.h,
$(S_2O_8^{--})_0 = 2.10^{-3}$ N, $(H_2SO_4) = 0{,}8$ N.

initialement grand puis il décroît et atteint une valeur constante :

$$G(-S_2O_8^{--}) = 2{,}7 \text{ équiv/100 eV}$$

Ainsi la courbe présentée ici à titre d'exemple, correspond à une solution de persulfate 2.10^{-3} N irradiée en présence d'air avec une intensité de $0{,}16.10^{18}$ eV/cm³.h.

a) *Effet de vieillissement.*

L'importance relative de la première partie de la courbe I (rendements élevés) est d'autant plus grande que l'intensité est faible. Cette influence de l'intensité semble d'ailleurs liée à un effet de vieillissement des solutions entre le moment de leur préparation et celui de leur exposition au rayonnement : le vieillissement peut se produire pendant l'irradiation même, lorsque, la durée de celle-ci est longue pour des intensités faibles. Les rendements élevés seraient donc caractéristiques des solutions vieilles et on voit en effet sur la figure 2 que, pour une même dose d'énergie absorbée, la réduction du persulfate est plus importante lorsque la solution a été préparée depuis plus longtemps. Sans anticiper ici sur l'interprétation des résultats, on peut cependant remarquer que ce phénomène est parallèle à la formation bien connue d'ions permonosulfuriques (acide de Caro) dans les solutions de perdisulfate :

$$S_2O_8^{--} + H_2O \rightarrow HSO_4^- + HSO_5^-$$

Nous avons d'ailleurs pu suivre expérimentalement cette formation lors des dosages de persulfate avant leurs irradiations, car la réduction de HSO_5^- par Fe^{++} est beaucoup plus rapide que celle de $S_2O_8^{--}$. La conclusion de cette partie du travail est donc que les ions HSO_5^-, lorsqu'ils sont présents dans les solutions

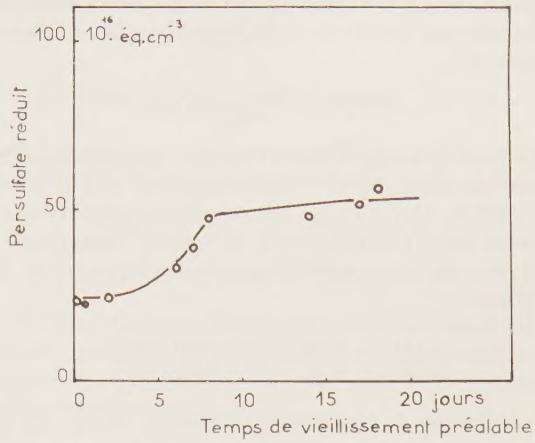

Fig. 2. — Influence du vieillissement des solutions.
Réduction pour une dose 9.10^{18} eV/cm³.
$(S_2O_8^{--})_0 = 3.10^{-3}$ N, $H_2SO_4 = 0{,}8$ N.

irradiées, sont réduits avec de grands rendements, impliquant des réactions en chaîne, comme dans le cas des expériences de Glocker et Risse. Cet article s'intéressant essentiellement à la radiolyse des solutions de $S_2O_8^{--}$, les résultats qui y seront rapportés par la suite concernent exclusivement des solutions fraîchement préparées et irradiées avec des intensités suffisantes pour que le temps d'irradiation ne permette pas une formation appréciable de HSO_5^-.

b) *Radio-réduction de $S_2O_8^{--}$ en solutions acides.*

Nous avons porté sur la figure 3 (courbe I) les résultats d'irradiations de solutions H_2SO_4 0,8 N

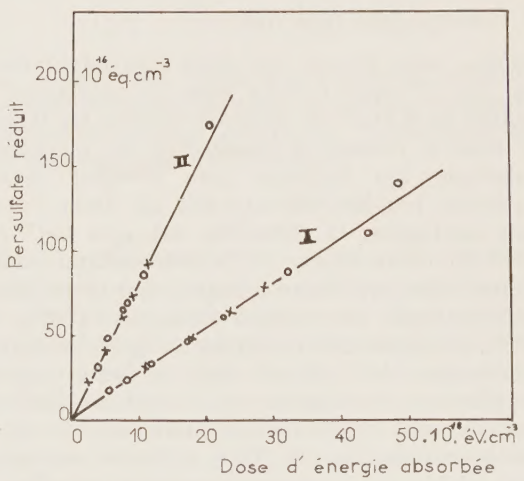

Fig. 3. — Radio-réduction de $S_2O_8^{--}$ (solution fraîche).
$I = 5.10^{18}$ eV/cm³.h $(S_2O_8^{--})_0 = 3.10^{-3}$ N.
○ Présence d'air.
× Absence d'air.
I) H_2SO_4 0,8 N.
II) pH = 5,6.

de perdisulfate initialement 3.10^{-3} N avec une intensité de 5.10^{18} eV/cm³.h. On voit que la réduction est linéaire en fonction de la dose absorbée et le rendement est :

$$G(-S_2O_8^{--}) = 2{,}7 \text{ équiv/100 eV}$$

On obtient le même résultat lorsque la concentration initiale en ions $S_2O_8^{--}$ est comprise entre 5.10^{-4} et 2.10^{-2} N. Par ailleurs les solutions préalablement dégazées sont réduites avec le même rendement et l'analyse des gaz alors dégagés indique pour les G initiaux :

$$G_0(H_2) = 0{,}42 \pm 0{,}05 \text{ mol/100 eV}$$
$$G_0(O_2) = 0{,}90 \pm 0{,}05 \text{ mol/100 eV}$$

c) *Influence de la présence initiale de H_2O_2 et de H_2.*

Lorsqu'on irradie des solutions sulfuriques aérées contenant initialement $S_2O_8^{--}$ et H_2O_2, ces deux produits se décomposent d'autant plus rapidement que la concentration en eau oxygénée est grande.

Cette augmentation de décomposition pour des concentrations élevées en H_2O_2 est telle qu'elle implique l'existence de réactions en chaîne et elle correspond, pour chacun des deux produits, à une stœchiométrie de double décomposition :

$$S_2O_8^{--} + H_2O_2 \rightarrow 2HSO_4^- + O_2.$$

Les irradiations de solutions subissant simultanément un barbotage d'hydrogène ont conduit à des résultats moins reproductibles. Néanmoins on peut dire que la présence d'hydrogène augmente le rendement de réduction des solutions acides de $S_2O_8^{--}$ puisqu'il devient de l'ordre de 6 équiv/100 eV.

d) *Échange sous rayonnement.*

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, la valeur de 2,7 équiv/100 eV pour le rendement de réduction de $S_2O_8^{--}$ en présence comme en absence d'air nous a conduit à rechercher un mécanisme radiolytique qui implique une réaction inverse d'oxydation par les radicaux OH (7). Dans l'étude de cas analogues, la réduction des ions Ce^{IV} (18), de Tl^{III} (9) et de $Cr_2O_7^{--}$ (19), les auteurs avaient confirmé cette hypothèse puisque, marquant initialement les ions de valence inférieure (Ce^{III}, Tl^{I} et Cr^{III}), ils retrouvaient finalement après irradiation et séparation, de l'activité dans la forme oxydée. Pour effectuer dans notre cas, un essai semblable d'échange sous rayonnement nous avons ajouté avant les irradiations $H_2{}^{35}SO_4$ à l'acide sulfurique de nos solutions. L'expérience a montré que dans ce cas, le rayonnement n'induit pas d'échange de soufre entre HSO_4^- et $S_2O_8^{--}$, l'activité finale mesurée pour la fraction persulfate étant sensiblement égale au mouvement propre du compteur G.M. Nous avons pu évaluer qu'étant donnée la sensibilité de la méthode, le rendement de l'échange devait être en tout cas inférieur à 0,05 ions/100 eV.

2° *Réduction en milieu neutre.*

a) *Rendements en milieu neutre.*

Le rendement de la réduction de solutions 3.10^{-3} N en perdisulfate irradiées à leur pH naturel (pH = 5,6) en présence d'air (courbe II, fig. 3), a été trouvé égal à :

$$G(-S_2O_8^{--}) = 7{,}8 \text{ éq/100 eV}$$

La valeur de ce rendement n'augmente que très légèrement lorsque la concentration de persulfate varie de 3.10^{-4} à 5.10^{-2} N. Elle ne dépend pas de la présence ou de l'absence d'air.

Lors de l'analyse des gaz dégagés, seul de l'oxygène a été trouvé (*).

$$G(O_2) = 1{,}95 \text{ mol/100 eV}$$
$$G(H_2) = 0.$$

b) *Influence des ions H^+, HSO_4^- et SO_4^{--}.*

La figure 4 indiquant la variation du rendement de réduction en fonction du pH montre une brusque augmentation de ce rendement vers pH = 2 depuis la valeur relative au milieu acide (2,7 équiv/100 eV) jusqu'à celle du milieu neutre (7,8 équiv/100 eV).

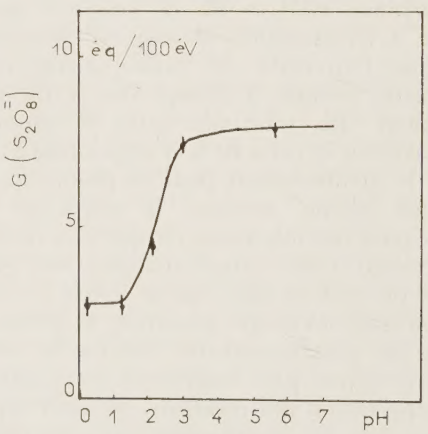

Fig. 4. — Influence du pH.

La valeur du pK de la deuxième acidité de l'acide sulfurique étant justement égale à 1,9, on pouvait penser que l'allure des phénomènes était déterminée

(*) Étant donnée la précision de nos méthodes expérimentales le rendement en hydrogène reste en tout cas inférieur à 0,02 mol/100 eV.

par l'équilibre de dissociation :

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{--}$$

Nous avons voulu vérifier cette hypothèse en ajoutant des ions SO_4^{--} aux solutions neutres à irradier. On voit sur la figure 5 qu'à pH = 5,6, l'addition de ces ions pour des concentrations allant jusqu'à 1 M ne modifie pas les résultats. Il semble donc que la réaction inverse d'oxydation (1) par les

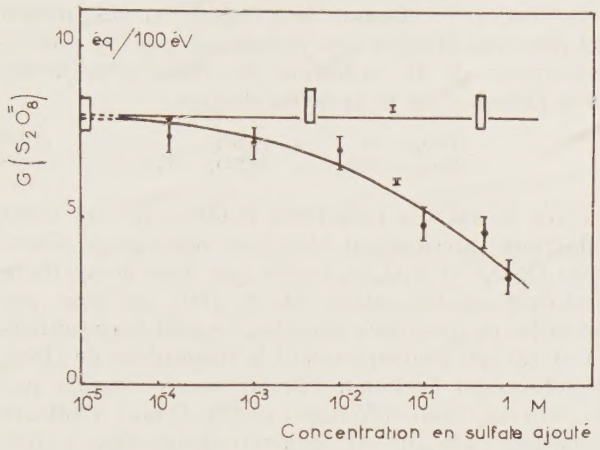

Fig. 5. — Influence des ions sulfate.
I) pH = 5,6.
II) pH = 3.

radicaux OH qui abaisse le rendement de réduction en milieu acide jusqu'à 2,7 ne se produise pas avec les ions SO_4^{--} et qu'il faille par conséquent éliminer des interprétations la réaction

$$OH + SO_4^{--} \rightarrow SO_4^- + OH^-.$$

Au contraire à pH = 3, l'addition d'ions SO_4^{--} aux mêmes concentrations abaisse le rendement de réduction puisque, l'équilibre de dissociation précédent étant alors efficacement déplacé vers la gauche, on augmente la concentration en HSO_4^- dans la solution et, par conséquent, la réaction inverse (1) peut intervenir.

IV. — Interprétation.

Une interprétation qui, identifiant le rendement de réduction de $S_2O_8^{--}$ en milieu H_2SO_4 0,8 N à l'expression $2\,G_{H_2O_2} + G_H - G_{OH}$ implique une réaction inverse d'oxydation par les radicaux OH, est, d'après nos résultats expérimentaux, soumise à deux impératifs :

a) Cette réaction inverse doit seulement intéresser les ions HSO_4^- puisque le rendement augmente considérablement en leur absence.

b) Malgré cela, le schéma des réactions ne doit pas conduire à un échange sous rayonnement entre les ions HSO_4^- et $S_2O_8^{--}$.

1° *Sort des entités radiolytiques de l'eau.*

a) *Les radicaux OH* auraient donc un rôle oxydant ou réducteur selon la concentration en ion HSO_4^- :

$$HSO_4^- + OH \rightarrow HSO_4 + OH^- \qquad (1)$$

$$S_2O_8^{--} + OH \xrightarrow{+H_2O} 2HSO_4^- + HO_2 \qquad (2)$$

b) Étant donnée l'identité des rendements de réduction en présence et en absence d'air, *les entités radiolytiques* H, e_{aq}^-, HO_2 et O_2^- doivent être envisagées comme réductrices :

$$S_2O_8^{--} + H \rightarrow HSO_4 + SO_4^{--} \qquad (3a)$$
$$S_2O_8^{--} + e_{aq}^- \rightarrow SO_4^- + SO_4^{--} \qquad (3b)$$
$$S_2O_8^{--} + HO_2 \rightarrow HSO_4 + SO_4^{--} + O_2 \qquad (3c)$$
$$S_2O_8^{--} + O_2^- \rightarrow SO_4^- + SO_4^{--} + O_2 \qquad (3d)$$

c) *L'eau oxygénée* n'apparaît pas dans les solutions irradiées bien qu'elle ne réagisse pas rapidement avec $S_2O_8^{--}$. Par ailleurs la décomposition de H_2O_2 par HO_2 est lente ([20, 21]), trop lente pour intervenir dans notre mécanisme. Donc une réduction de H_2O_2 par les seuls atomes H ou électrons solvatés e_{aq}^- entraînerait une différence de résultats pour les radiolyses en présence et en absence d'air. Ceci est contraire à l'expérience et l'on doit donc admettre que, pour les concentrations en $S_2O_8^{--}$ utilisées, les réactions (3 *a*) et (3 *b*) sont plus rapides que cette réduction. Par élimination, on est donc conduit à envisager l'oxydation de H_2O_2 par les radicaux OH ou HSO_4 :

$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O \qquad (4)$$
$$H_2O_2 + HSO_4 \rightarrow HO_2 + H_2SO_4 \qquad (5)$$

d) *L'hydrogène*, dans les solutions neutres de persulfate irradiées disparaît au fur et à mesure de sa formation puisque $G(H_2) = 0$. Ceci est sans doute dû à l'intervention de la réaction :

$$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O \qquad (6)$$

Bien qu'inhabituelle en chimie des radiations (sauf dans le cas d'irradiations d'eau pure désaérée), une telle inhibition du dégagement d'hydrogène par la réaction (6) peut s'expliquer ici puisqu'on sait ([22]) que sa vitesse est égale à celle de la réaction (4) déjà incluse dans le mécanisme. Au contraire en ce qui concerne les solutions acides, l'oxydation de H_2 par les radicaux HSO_4 qui selon (1) remplacent les radicaux OH, serait beaucoup plus lente que la réaction (5) et que d'autres modes de disparition de ces radicaux. L'hydrogène se formerait alors, conformément à l'expérience avec un rendement initial voisin du rendement moléculaire G_{H_2}.

2° *Sort des radicaux HSO_4.*

a) Dimérisation.

Une telle réaction est quelquefois invoquée notamment pour expliquer la formation électrolytique des persulfates :

$$HSO_4 + HSO_4 \rightarrow S_2O_8^{--} + 2H^+ \qquad (7)$$

Cependant dans notre cas elle conduirait, succédant à la réaction (1), à un échange sous rayonnement entre HSO_4^- et $S_2O_8^{--}$, ce qui est contraire à l'expérience.

b) Oxydation par les radicaux OH.

Dans leur étude sur la photolyse des solutions de persulfate Maak-Sang-Tsao et Wilmarth [13] suggèrent qu'une telle oxydation conduit à l'acide de Caro :

$$HSO_4 + OH \rightarrow HSO_5^- + H^+ \qquad (8)$$

Cependant cette réaction intervenant dans le cas de la radiolyse, provoquerait également un échange sauf si HSO_5^- est rapidement détruit par le rayonnement, au fur et à mesure de sa formation.

Or on ne peut invoquer pour cela une simple réduction par les entités H, e_{aq}^-, HO_2 et O_2^- puisqu'elle conduirait à reformer HSO_4 dont le problème de la disparition serait à nouveau posé. On pourrait certes envisager un processus en chaîne analogue à celui de la décomposition de l'eau oxygénée avec laquelle HSO_5^- présente quelques ressemblances, chaîne propagée par les radicaux OH et HO_2, ou HSO_4 et HO_2, ou même, comme l'ont suggéré les auteurs précédents [13] HSO_4 et HSO_5. Mais un tel processus serait équivalent à une décomposition catalytique de HSO_5^- :

$$HSO_5^- + HSO_5^- \rightarrow 2\,HSO_4^- + O_2 \qquad (9)$$

l'ensemble des réactions (8) et (9) reviendrait à une réduction de HSO_4 par les radicaux OH :

$$HSO_4 + OH \rightarrow H_2SO_4 + \frac{1}{2}\,O_2$$

et il serait impossible d'interpréter le rendement global de la réduction comme étant de la forme $2\,G_{H_2O_2} + G_H - G_{OH}$. Il semble donc qu'il faille attribuer la disparition des radicaux HSO_4 à une réaction plus rapide que leur oxydation par OH.

Notons cependant que le processus (9), chaîne de décomposition de HSO_5^-, pourrait expliquer les grands rendements observés lors des irradiations de solutions préparées depuis longtemps, solutions où ce produit est initialement présent en quantités importantes. On aurait alors :

$$HSO_5^- + OH \rightarrow HSO_4^- + HO_2 \qquad (9a)$$
$$HSO_5^- + HO_2 \rightarrow HSO_4^- + OH + O_2 \qquad (9b)$$

ou bien :

$$HSO_5^- + HSO_4 \xrightarrow{+H_2O} HO_2 + 2\,HSO_4^- + H^+ \qquad (9'a)$$
$$HSO_5^- + HO_2 \longrightarrow HSO_4 + OH^- + O_2 \qquad (9'b)$$

ou encore selon [13] :

$$HSO_5^- + HSO_4 \rightarrow HSO_5 + HSO_4^- \qquad (9''a)$$
$$HSO_5^- + HSO_5 \rightarrow HSO_4 + HSO_4^- + O_2 \qquad (9''b)$$

c) Réductions par H, e_{aq}^-, HO_2 et O_2^-.

On est donc conduit à attribuer la disparition des radicaux HSO_4 à des réductions par les entités réductrices de la radiolyse de l'eau, c'est-à-dire selon l'absence ou la présence de l'air :

$$HSO_4 + H \rightarrow H_2SO_4 \qquad (10a)$$
$$HSO_4 + HO_2 \rightarrow H_2SO_4 + O_2 \qquad (10b)$$

Dans le cas des radiolyses étudiées ici, de telles réductions interdiraient bien tout échange de soufre entre HSO_4^- et $S_2O_8^{--}$, tandis que dans le cas de la photolyse où les entités H et HO_2 ne sont pas produites en quantités notables, ce sont les réactions (7) et (8) qui provoqueraient la disparition de HSO_4 et induiraient l'échange effectivement constaté par Maak-Sang Tsao et Wilmarth [13]. Il faut d'ailleurs remarquer ici que si, contrairement aux autres auteurs, nous n'avions pas admis la réaction (1) d'oxydation de HSO_4^-, nous aurions certes pu expliquer nos propres résultats sur la radiolyse de $S_2O_8^{--}$ en milieux acides en supposant les radicaux OH occupés à réoxyder HSO_4 produit par les réductions (3), mais ni l'influence de la concentration en HSO_4^-, ni l'échange photochimique n'aurait pu être interprétés.

3° *Valeurs des rendements.*

L'établissement du schéma de réactions (1) à (10) permet d'interpréter quantitativement nos principaux résultats pourvu que soient connues, pour les milieux acides et neutres, les valeurs des rendements radicalaires G_H, G_{e^-} et G_{OH} et moléculaires $G_{H_2O_2}$ et G_{H_2} coefficients de l'équation globale de la radiolyse de l'eau :

$$G_{-H_2O}H_2O \xrightarrow{100\ eV} G_H H + G_{e^-}(e_{aq}^- + H^+) + G_{OH}OH + G_{H_2O_2}H_2O_2 + G_{H_2}H_2.$$

En *milieu acide* (où $G_{e^-} = 0$), la réduction de $S_2O_8^{--}$ s'effectuerait initialement suivant les réactions (1), (3 *a*), (3 *c*), (5), (10 *a*) et (10 *b*) selon un rendement qu'on peut exprimer en équivalents selon la forme :

$$G_1(-S_2O_8^{--})_{eq} = 2\,G_{H_2O_2} + G_H - G_{OH}$$

avec

$$G(O_2) = G_{H_2O_2} \qquad \text{et} \qquad G(H_2) = G_{H_2}.$$

En présence initiale d'une quantité d'eau oxygénée

suffisante, se développe la chaîne (3c), (5) qui élève le rendement selon le rapport stœchiométrique constaté.

D'après les valeurs couramment admises dans la littérature [par exemple selon ([10]) $G_H = 3{,}7$; $G_{OH} = 2{,}8$; $G_{H_2O_2} = 0{,}9$ et $G_{H_2} = 0{,}45$] les différents rendements précédents seraient respectivement égaux à $G_1(-S_2O_8^{--}) = 2{,}7$; $G(O_2) = 0{,}9$; $G(H_2) = 0{,}45$; ce qui est approximativement en accord avec les résultats expérimentaux.

En *milieu neutre* les réactions (2), (3), (4), (5), (6) et (10) provoqueraient la radio-réduction avec un rendement en équivalents :

$$G_2(-S_2O_8^{--})_{éq} = G_H + G_e + 3\,G_{OH} - 2\,G_{H_2O_2} - 2\,G_{H_2}$$

tandis que

$$G(O_2) = G_{OH} - G_{H_2} \qquad \text{et} \qquad G(H_2) = 0.$$

Ici encore, les valeurs indiquées par exemple par Allen ([23]) pour ce milieu ($G_H + G_e = 2{,}9$; $G_{OH} = 2{,}4$; $G_{H_2O_2} = 0{,}7$ et $G_{H_2} = 0{,}45$) concordent avec nos résultats expérimentaux : $G_2(-S_2O_8^{--}) = 7{,}8$ et $G(O_2) = 1{,}95$.

V. — Conclusions.

Les expériences effectuées dans cette étude de la radiolyse des solutions acides et neutres de persulfate nous ont conduit à une interprétation en bon accord avec les résultats et dont plusieurs conclusions peuvent être dégagées :

1° Le désaccord apparent qui existait initialement entre nos propres résultats ([7]) et ceux de Glocker et Risse ([8]) semble essentiellement du à des différences d'intensité d'irradiation ou de vieillissement préalable des solutions conduisant à des concentrations en acide de Caro différentes dans les deux cas. Malheureusement, ces conditions expérimentales ne sont pas indiquées dans l'article cité.

2° Un rendement de réduction de la forme $2\,G_{H_2O_2} + G_H - G_{OH}$, bien qu'indiquant l'existence d'une réaction d'oxydation inverse, n'implique pas obligatoirement un échange entre les deux degrés d'oxydation lorsque ceux-ci, comme dans le cas du système $S_2O_8^{--}/HSO_4^-$, sont séparés par un intermédiaire. Tout dépend des vitesses relatives des réactions de cet intermédiaire avec les entités oxydantes et réductrices formées par la radiolyse.

3° Le fait, signalé déjà dans un certain nombre d'autres cas [voir par exemple ([10, 24])], que l'influence des ions sulfates en chimie des radiations ne s'exerce qu'en concomitance avec celle des ions H^+ s'explique ici : l'oxydation des ions SO_4^{--} par les radicaux OH semble en effet particulièrement lente et les ions HSO_4^-, plus facilement oxydables, ne se forment que selon l'équilibre $SO_4^{--} + H^+ \rightleftarrows HSO_4^-$ dont le pK est 1,9.

4° D'après les estimations de la littérature, on peut actuellement se demander si, en ce qui concerne la radiolyse des solutions neutres, la valeur de 2,9 s'applique au rendement de l'ensemble des entités réductrices $G_H + G_e$ ([23, 25]) ou seulement à celui des électrons solvatés G_e auquel devrait être ajouté un rendement G_H d'environ 0,5 ([26, 27, 28]). Comme les déterminations des autres rendements radicalaires et moléculaires sont approximativement en accord entre elles, on voit que nos résultats sur la radio-réduction des solutions neutres de persulfate sont en faveur de la première de ces deux hypothèses.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. O. Allen, C. J. Hochanadel, T. A. Ghormley et T. J. Davies. — *J. phys. Chem.*, 1962, **56**, 575.
(2) T. J. Sworski. — *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 375.
(3) J. C. Muller. — *Thèse* 3e *cycle*, Paris, 1964.
(4) M. Daniels, J. Lyon et J. Weiss. — *J. chem. Soc.*, 1957, p. 4388.
(5) J. W. Boyle. — *Rad. Res.*, 1962, **17**, 427.
(6) R. Glocker et O. Risse. — *Z. Physik*, 1928, **48**, 845.
(7) J. Pucheault, C. Ferradini et A. Buu-Jacquemin. — *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 1017.
(7 *bis*) E. J. Hart. — *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 567.
(8) A. O. Allen. — *Rad. Res.*, 1954, **1**, 1, 85.
(9) G. E. Challenger et B. J. Masters. — *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 3012.
(10) J. Pucheault et C. Ferradini. — *J. chim. Phys.*, 1957, **54**, 659.
(11) M. Lefort. — *J. Chim. phys.*, 1957, **54**, 782.
(12) M. Pages. — Rapport CEA, 1960, n° 1420.
(13) Maak-Sang Tsao et W. K. Wilmarth. — *a*) *J. phys. Chem.*, 1959, **63**, 346; *b*) *Discuss. Faraday Soc.*, 1960, **29**, 137. *c*) *Advances in Chemistry*, Vol. 36, 1962, p. 113.
(14) J. Pucheault et C. Ferradini. — *J. Chim. phys.*, 1961, **58**, 607.
(15) P. C. Riesebos et A. H. W. Aten. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 2440.
(16) H. Elkeles et C. Brosset. — *Svensk. Kem. Tidskr.*, 1953, p. 26.
(17) R. L. Eager et K. J. McCallum. — *Canad. J. Chem.*, 1954, **32**, 692.
(18) B. J. Masters et G. E. Challenger. — *J. phys. Chem.*, 1955, **59**, 1093.
(19) M. Lefort et M. Lederer. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 2458.
(20) M. Ebert et J. W. Boag. — *Faraday Soc. Disc.*, 1952, **12**, 189.
(21) F. S. Dainton et J. Rowbottom. — *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **49**, 1160.
(22) A. O. Allen et H. A. Schwarz. — 2e Conf. intern. Energ. Atom. Genève, 1958, 15/P/1403, vol 22, 30.
(23) A. O. Allen. — *The radiation chemistry of water and aqueous solutions*, Van Nostrand, Princeton, 1961.
(24) M. Pages et M. Haissinsky. — 2e Conf. intern. Energ. Atom. Genève, 1958, 15/P/1156.
(25) E. Hayon. — *Nature*, 1962, **196**, 533.
(26) J. T. Allan et G. Scholes. — *Nature*, 1960, **187**, 218.
(27) G. Czapski et A. O. Allen. — *J. phys. Chem.*, 1962, **66**, 262.
(28) J. Rabani et G. Stein. — *J. chem. Phys.*, 1962, **37**, 1865

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*
Dépôt légal 3e trimestre 1966. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.

Imprimé en France.